

## **СОРБЦИОННОЕ ИЗВЛЕЧЕНИЕ Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) КРЕМНИЙОРГАНИЧЕСКИМ ПОЛИМЕРОМ С ТИОАЦЕТАМИДНОЙ ГРУППИРОВКОЙ**

*\*А.И.Кириллов, \*Е.В.Панежда, \*\*Н.Н.Власова, \*\*Ю.Н.Пожидаев,*

*\*\*Л.И.Белоусова, \*\*М.Г.Воронков*

*\*Иркутский государственный университет*

*664003, Иркутск, К.Маркса, 1*

*\*\*Иркутский институт химии СО РАН*

*664033, Иркутск, Фаворского, 1*

Изучена сорбционная способность кремнийорганического полимера поли[N-(3-силсесквиоксанилпропил) тиацетамид]а. (ПТАС-3) по отношению к ионам Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II). Варьирование концентрации кислот, pH растворов, времени сорбции позволило выяснить оптимальные условия извлечения изучаемых металлов, соответствующие наибольшей эффективности и селективности извлечения их из растворов. В найденных оптимальных условиях определены значения статических сорбционных емкостей ПТАС-3 по каждому изучаемому элементу и коэффициенты их межфазного распределения. Установлена возможность десорбции элементов из фазы сорбента. Проведена статистическая обработка результатов сорбции. Изучен механизм сорбции методом ИК-спектроскопии.

**Кириллов Анатолий Иванович** - доктор химических наук, профессор кафедры аналитической химии Иркутского государственного университета.

Область научных интересов: разработка методов выделения, концентрирования и определения с использованием кремнийорганических полимеров.

Автор более 270 печатных работ.

**Панежда Елена Владимировна** - аспирант кафедры аналитической химии Иркутского государственного университета.

Область научных интересов: изучение сорбционной способности кремнийорганических полимеров по отношению к широкому кругу элементов с целью их концентрирования и выделения из природных и искусственных объектов.

Автор 7 печатных работ.

**Власова Наталья Николаевна**, доктор химических наук, профессор Иркутского института химии СО РАН.

Область научных интересов: химия кремнийорганических соединений.

Автор 300 печатных работ.

**Пожидаев Юрий Николаевич** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Иркутского института химии СО РАН.

Область научных интересов: кремнийорганические соединения и их применение в аналитической химии.

Автор более 60 печатных работ.

**Белоусова Людмила Ивановна** - кандидат химических наук, старший научный сотрудник Иркутского института химии СО РАН.

Область научных интересов: химия кремнийорганических соединений.

**Воронков Михаил Григорьевич** - доктор химических наук, академик Иркутского института химии СО РАН.

Область научных интересов: органический и элементо-органический синтез.

Автор 1000 печатных работ.

Сорбционное извлечение токсичных элементов из растворов природного и технологического происхождения представляет большой интерес в связи с низкой эффективностью традиционных методов обезвреживания водных отходов химических и химико-металлургических производств, таких, например, как сульфидный и известковый, которые не позволяют снизить содержание этих элементов до уровня ПДК [1]. Сорбционные методы играют огромную роль и в аналитической практике для создания экспрессных, чувствительных и простых в техническом исполнении методов анализа различных природных и искусственных объектов, позволяющих осуществлять оперативное вмешательство в технологические процессы, а также проводить квалифицированный анализ природных водоемов на месте отбора проб в районах явного техногенного воздействия на содержание в них опасных для жизнедеятельности элементов. Для разработки таких методов большой интерес представляют кремнийорганические полимеры, содержащие в своем составе карбофункциональные ионогенные и комплексообразующие группировки. Эти сорбенты нового поколения обладают высокой сорбционной активностью, подобно органическим аналогам, но отличаются от последних повышенной термо- и хемотростойкостью.

В продолжение ранее начатых исследований [3] нами была изучена сорбция микро- и макроколичеств ионов  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  кремнийорганическим полимером поли[N-(3-силесквиоксанилпропил)тиоацетамид]ом (ПТАС-3), синтезированным гидролитической поликонденсацией N-(3-триэтоксисилилпропил)тиоацетамида. Полимер ПТАС-3 представляет собой аморфный порошок желтого цвета, нерастворимый и не набухающий в воде и органических растворителях и не имеющий точки плавления [4].

### Экспериментальная часть

Сорбционную способность ПТАС-3 по отношению к ионам  $\text{Hg(II)}$ ,  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  исследовали в статическом режиме, заключающемся в интенсивном перемешивании навески сорбента с растворами металлов в течение определенного времени. pH растворов контролировали с помощью ионметра универсального ЭВ-74. Сорбент от раствора отделяли фильтрованием. Остаточное количество  $\text{Hg(II)}$  в растворах определяли спектрофотометрически с помощью дитизона [4] на спектрофотометре

Spekol-11, остаточное содержание  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  - атомно-абсорбционным методом с помощью атомно-абсорбционного спектрофотометра ААС-1. Исходные растворы металлов готовили из соответствующих солей марки "х.ч." Отработанный сорбент регенерировали при перемешивании с раствором подобранного для каждого элемента десорбента. Многократно регенерированный сорбент полностью сохраняет свои свойства.

### Результаты и их обсуждение

ПТАС-3 характеризуется довольно высокой скоростью установления сорбционного равновесия. Количественная сорбция изучаемых элементов достигается за 15 минут контакта сорбента с сорбатом.

Сорбцию  $\text{Hg(II)}$  изучали в серно-, азотно- и серноокислых средах, а  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$  - в интервале  $\text{pH}=0.1-8$  (см. рисунок). Азотная и серная кислоты не оказывают влияния на степень извлечения  $\text{Hg(II)}$  до концентрации  $3 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  и  $7 \text{ моль} \cdot \text{л}^{-1}$  соответственно. Дальнейшее увеличение кислотности среды приводит к резкому уменьшению сорбционной активности ПТАС-3. Наибольшее влияние на сорбцию оказывает  $\text{HCl}$ , что можно объяснить как образованием устойчивых отрицательно заряженных комплексов  $\text{HgCl}_3^-$  и  $\text{HgCl}_4^{2-}$ , так и возможным протекающим процессом присоединения  $\text{HCl}$  по аминному фрагменту тиоацетамидной группировки.

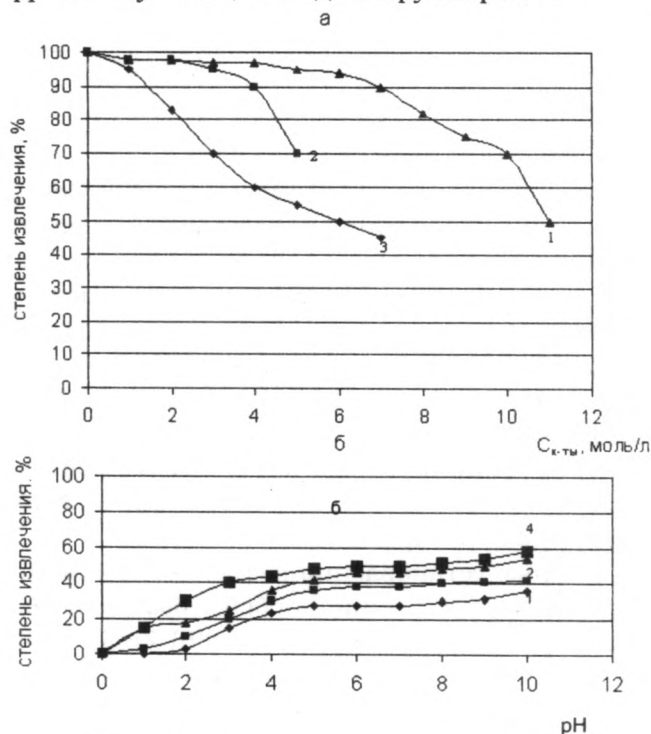


Рис. 1. Зависимость степени извлечения  $\text{Hg(II)}$ :  
а -  $\text{Cd(II)}$ ,  $\text{Zn(II)}$ ,  $\text{Ni(II)}$ ,  $\text{Co(II)}$   
б - от кислотности раствора

Степень извлечения Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) увеличивается с ростом pH, что, видимо, связано с постепенным осаждением гидроокисей металлов на поверхность сорбента. Это позволяет проводить селективное концентрирование Hg(II) из сильноокислых растворов на фоне преобладающего  $10^3$ - $10^4$ -кратного количества этих элементов. Ртуть можно также количественно сорбировать с помощью ПТАС-3 и в интервале pH, но в этих условиях извлечение Hg(II) не является избирательным.

Таким образом, с помощью ПТАС-3 можно проводить избирательное извлечение Hg(II) из сильноокислых сред в присутствии ионов таких металлов, как Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II). Для подтверждения этого факта было изучено извлечение Hg(II) из сильноокислых сред на фоне преобладающего количества суммы элементов  $S_{me} = \text{Cd(II)} + \text{Zn(II)} + \text{Ni(II)} + \text{Co(II)}$  (Hg(II):  $S_{me} = 1:1000$ ) (табл. 1). Полученные данные подтверждают высокую избирательность ПТАС-3 по отношению к ртути в сильноокислых средах.

Таблица 1

Сорбция Hg(II) на ПТАС-3  
(соотношение Hg(II) :  $S_{me} = 1:1000$ )

Среда	Введено, мкг	Найдено, мкг
0.5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	15.0	14.0±3.6
3 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	10.0	9.0±2.2
5 H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	20.0	18.1±4.4
1 HCl	200.0	197.0±41.3
3 HNO <sub>3</sub>	600.0	594.0±25.3
1 HNO <sub>3</sub>	50.0	51.0±11.3

Изучение степени сорбции Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) исследованным полимером в зависимости от концентрации этих элементов позволило определить статическую сорбционную емкость (CCE) ПТАС-3 по каждому элементу и коэффициенты их межфазного распределения (D) (табл. 2). Полученные данные свидетельствуют, что ПТАС-3 может быть использован для сорбционного концентрирования всего ряда изученных элементов, судя по высоким значениям коэффициентов их межфазного распределения.

С целью установления возможности многократного использования сорбента была изучена возможность десорбции Hg(II), Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) из матрицы полимера. Практически полная десорбция Hg(II) из фазы сорбента достигается при интенсивном встряхивании ПТАС-3 с раствором дитизона в хлороформе в течение 10 минут, а Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) полностью из-

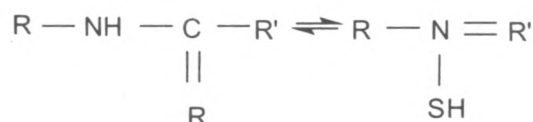
влекаются из фазы сорбента через 20 минут контакта с 1 М раствором HCl.

Таблица 2  
Значения сорбционных емкостей и коэффициентов распределения

Металл	Условия	CCE, мг·г <sup>-1</sup>	D, см <sup>3</sup> ·г <sup>-1</sup>
Hg	3M H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	400	$8.1 \cdot 10^3$
Hg	3M HNO <sub>3</sub>	175	$7.6 \cdot 10^3$
Hg	3M HCl	128	$10.4 \cdot 10^3$
Cd	pH=4	48	$1.3 \cdot 10^3$
Zn	pH=4	28	$1.1 \cdot 10^3$
Ni	pH=4	18	$1.6 \cdot 10^3$
Co	pH=4	9	$1.3 \cdot 10^3$

Статистическая обработка результатов сорбции исследованных элементов с помощью ПТАС-3 свидетельствует о хорошей их воспроизводимости. Так, при концентрации металлов  $1 \cdot 10^{-2}$  мг·мл<sup>-1</sup> относительное стандартное отклонение Sr для Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) составило 0.05%, а для Hg(II) - 0.15%.

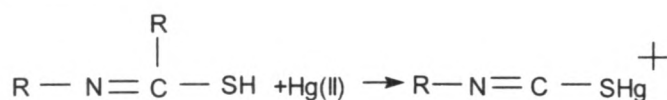
Сорбция исследованных элементов с помощью ПТАС-3 может осуществляться как по механизму комплексообразования, так и с учетом возможности тиацетамидов реагировать в тиольной форме за счет тион-тиольной таутомерии



по пути ионного обмена.

О механизме сорбции позволяют судить данные ИК-спектроскопии образцов сорбента, насыщенного металлом. Анализируя ИК-спектры контрольного образца сорбента, можно отметить в характеристической области ИК-спектра наличие двух полос поглощения с частотой 1660 и 1540 см<sup>-1</sup>. Полоса 1540 см<sup>-1</sup> полностью соответствует деформационным колебаниям аминной группы ( $\nu_{\text{NH}}$ ) в алифатических тиамидах (структура А). Полоса с частотой 1660 см<sup>-1</sup> в исходном полимере свидетельствует о наличии в структуре ПТАС-3 группировки (=C=N-) и соответствует структуре В.

Судя по интенсивности полос  $\nu_{\text{CN}}$  1660 см<sup>-1</sup> и  $\delta_{\text{NH}}$  1540 см<sup>-1</sup>, равновесие в исходном сорбенте сдвинуто в сторону NH-формы (А). В ИК-спектрах образцов ПТАС-3, насыщенных Hg(II), это равновесие сдвигается в сторону (=C=N-) -формы (В). Это дает право говорить о том, что сорбция Hg(II) носит ионообменный характер за счет взаимодействия ионов Hg(II) с тиольной формой ПТАС-3 (В):



Однако полностью исключить возможности взаимодействия Hg(II) с ПТАС-3 и по донорно-акцепторному механизму с образованием хелатных комплексов, по всей вероятности, нельзя. В отличие от этого при сопоставлении ИК-спектров образцов ПТАС-3, насыщенных Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II), с ИК-спектром исходного полимера не прослеживается какого-либо заметного изменения в интенсивности полос поглощения  $\nu_{\text{CN}}$  и  $\delta_{\text{NH}}$ . Однако сделать однозначный вывод, что в случае этих элементов сорбция протекает только по координационно-комплексному механизму, нельзя. Возможно, за счет очень низкой насыщенности образцов ПТАС-3 элементами Cd(II), Zn(II), Ni(II), и особенно Co(II), о чем свидетельствуют значения ССЕ (табл.3), не наблюдается заметного изменения в интенсивности характеристических полос

в их спектрах, обусловленного реализующимся ионным обменом по аналогии со ртутью.

Таблица 3

Воспроизводимость результатов сорбции (n=7)

Металл	Sr
Co(II)	0.05
Ni(II)	0.05
Zn(II)	0.05
Cd(II)	0.05
Hg(II)	0.15

### Выводы

ПТАС-3 количественно и селективно сорбирует Hg(II) в широком интервале кислотности и может быть предложен в качестве реагента для анализа и выделения этого элемента. С помощью ПТАС-3 возможно также совместное концентрирование Cd(II), Zn(II), Ni(II), Co(II) из слабокислых и нейтральных растворов.

### ЛИТЕРАТУРА

1. Кириллов А.И., Землянушнова О.В., Слиякова И.Б., Власова Н.Н., Финн Л.П., Воронков М.Г. // ЖАХ. 1982. Т.37, №7. С.1201-1204.
2. Воронков М.Г., Власова Н.Н., Пожидаев Ю.Н. // ЖПХ. 1996. Т.69, №5. С.705-718.
3. Пожидаев Ю.Н., Жила Г.Ю., Белоусова Л.И., Станевич Л.М., Кириллов А.И., Власова Н.Н., Воронков М.Г. // ДАН. 1993. Т.330, №6. С.719-721.
4. Марченко З. Фотометрическое определение элементов. М.:1975 330 с.

\* \* \* \* \*